

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.002

接枝改性 CNF 增强聚丙烯酸酯复合膜制备及性能

程增会,张代晖,王基夫,王春鹏,储富祥

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,生物质化学利用国家工程实验室,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,
江苏省生物质能源与材料重点实验室,南京 210042)

摘要:采用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化法结合均质处理制备得到纤维素纳米纤维(CNF),然后以丙烯酸对 CNF 进行接枝改性,将接枝改性的 CNF 用于增强聚丙烯酸酯膜。测试表征了接枝前后 CNF 的结构和性能,并利用动态热机械分析、热重分析、吸水率和拉伸性能测试研究了不同改性 CNF 含量的聚丙烯酸酯复合膜性能。结果表明,CNF 表面成功接枝了丙烯酸,在聚丙烯酸酯中添加改性 CNF 后,复合膜的热稳定性和强度提高,随着改性 CNF 质量分数从 0% 增大到 5%,拉伸强度从 3.5 MPa 增大到 9.2 MPa,断裂伸长率在改性 CNF 质量分数为 0.1% 时达到最大,为 783%。此外,复合膜的光透过率随着改性 CNF 含量增加而下降,改性 CNF 的加入导致复合膜吸水率升高。当改性 CNF 质量分数为 0.1% 时,复合膜既具有良好的力学性能,又具有较高的光透过率和较低的吸水率。

关键词:改性纤维素纳米纤维;聚丙烯酸酯;复合膜;力学性能

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)10-0007-06

Preparation and Properties of Polyacrylate Composite Membranes Reinforced by Graft-modified Cellulose Nanofibrils

Cheng Zenghui, Zhang Daihui, Wang Jifu, Wang Chunpeng, Chu Fuxiang

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Laboratory of Forest Chemical Engineering, SFA, Key Laboratory of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China)

Abstract : Cellulose nanofibrils (CNF) were prepared via the TEMPO oxidation, followed by an appropriate homogenization. The synthesized CNF was modified by the grafting modification with acrylic acid and then used to enhance polyacrylate membrane. The structure and performance of CNF before and after grafting modification were characterized, and the performances of the polyacrylate composite membranes with the different modified CNF contents were investigated by dynamic mechanical analysis, thermogravimetric analysis, water absorption and tensile performance tests. The results indicate that the surface of CNF is successfully grafted with polyacrylic acid. The incorporation of modified CNF improves the thermal stability and mechanical strength of the composite membrane. With the content of the modified CNF increases from 0wt% to 5wt%, the tensile strength of the composite membrane is increased from 3.5 MPa to 9.2 MPa, and the elongation at break reaches maximum (783%) when the content of the modified CNF is 0.1wt%. In addition, the modified CNF decreases the transparency of the composite membrane, and the water absorption is increased as the increase in the modified CNF content due to its abundant hydroxyl groups exposed on the surface. When the content of the modified CNF is 0.1wt%, it can effectively enhance the mechanical properties of the composite membrane, and the obtained membrane also exhibits relatively high transparency and low water absorption.

Keywords : modified cellulose nanofibrils ; polyacrylate ; composite membrane ; mechanical property

纤维素是植物细胞壁的重要组成部分,植物每年通过光合作用生产出亿万吨的纤维素,是自然界中取之不尽、用之不竭的可再生资源。纤维素纳米

纤维(CNF)是从传统纤维素中提取出的一种具有高长径比的天然高分子纳米材料,因其力学性能优异,同时还具有生物可降解性、来源广泛、环境友好

基金项目:江苏省生物质能源与材料重点实验室基本科研业务费(JSBEM-S-202009)

通信作者:王基夫,博士,研究员,研究方向为生物质基功能高分子材料 E-mail: wjf118@126.com

收稿日期: 2020-08-03

引用格式:程增会,张代晖,王基夫,等.接枝改性 CNF 增强聚丙烯酸酯复合膜制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(10):7-12,28.

Cheng Zenghui, Zhang Daihui, Wang Jifu, et al. Preparation and properties of polyacrylate composite membranes reinforced by graft-modified cellulose nanofibrils[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 7-12, 28.

等优点,而逐渐成为纤维素领域的一个研究热点^[1]。CNF因分子链大量氢键作用能够在浓度较低时交织缠结形成网络结构,成膜性好,能有效增强聚合物,与传统的纤维素相比在复合材料增强应用中具有更高的优势,但是CNF含有大量羟基,具有强亲水性,在增强疏水性材料时容易导致团聚,相容性不好。目前对于CNF的改性,国内外科研工作者做了大量的工作^[2],主要利用吸附或利用表面羟基与其它物质经硅烷化^[3]、酯化^[4]、氨基甲酰化^[5]、聚合物接枝等^[6-7]进行改性。其中聚合物接枝改性是对CNF进行改性的一种重要方法,通过在CNF中引入聚合物侧链,可有效加强其与高分子材料的相容性。利用丙烯酸(AA)接枝共聚改性CNF,其聚合反应可以在水溶液中进行,具有环保的特点,且AA自身所带的羧基能够提升CNF的功能性。虽然目前已经有很多文献报道了CNF在复合材料增强方面的工作^[8-10],但是经AA接枝共聚改性后的CNF用于聚丙烯酸酯的增强还少有报道。

聚丙烯酸酯是一种合成聚合物材料,具有优良的柔韧性、强附着力、良好的抗老化性和耐候性等,在汽车、家具、涂料、塑料、医用等诸多领域都有广泛的应用^[11]。然而,随着社会科技的发展,人们对于材料需求不断提高及某些高端领域的应用要求,纯聚丙烯酸酯已经很难满足人们的需要,往往需要通过改性来增强其性能或赋予其新的性能。

笔者利用自由基引发将AA接枝到CNF表面,得到AA接枝改性CNF(CNF-AA),然后将CNF-AA与聚丙烯酸酯共混,随着体系中水分的去除,得到聚丙烯酸酯复合膜,测试了复合膜材料的力学性能及热力学性能等,探究接枝改性CNF对聚丙烯酸酯树脂性能的影响,以拓展CNF的应用途径,推动CNF的应用发展。

1 实验部分

1.1 主要原材料

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO): 98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

次氯酸钠(NaClO): 有效氯含量11%~14%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;

溴化钠(NaBr): 分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

过硫酸钾(KPS): ACS级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

AA: 分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

氢氧化钠(NaOH): 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

丙烯酸酯乳液(EL): 中国林科院林产化工研究所南京科技开发有限公司;

桉木浆: 市售。

1.2 主要仪器与设备

高压均质机: GYB型,上海东华高压均质机厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet IS10型,美国Thermo公司;

热分析仪: TG 209 F1 Libra型,德国Netzsch公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM-1400型,日本Jeol电子株式会社;

动态热机械分析(DMA)仪: Q800型,美国TA仪器公司;

X射线衍射(XRD)仪: XRD-600型,日本岛津公司;

紫外-可见分光光度计: UV-1800 PC型,上海美谱达仪器有限公司;

万能试验拉力机: CMT7504型,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 CNF的制备

采用TEMPO氧化法预处理桉木浆,然后利用高压均质法得到CNF,主要依据参考文献[12]和参考文献[13]所述方法进行,具体流程为: 精确称取桉木浆15 g,撕成小块放入烧杯中,加入去离子水浸泡过夜,调整桉木浆的质量浓度为2.0%,加入TEMPO和NaBr到木浆悬浮液中(利用溴离子与NaClO反应原位生成氧化性更高的次溴酸钠),TEMPO用量为0.1 mmol/g(相对桉木浆),NaBr用量1 mmol/g(相对桉木浆),然后滴加NaClO,用量为10 mmol/g(相对桉木浆),此时氧化反应开始,反应过程中用0.5 mol/L的NaOH溶液控制反应体系的pH约为10,反应进行4 h,加入10 mL乙醇终止氧化反应,抽滤,用去离子水反复洗涤除去木浆中的盐分。将预处理的木浆加入到高压均质机中,第一次通过压力为25 MPa,逐渐加压至60 MPa,经过3个循环的高压均质处理过程,得到透明的CNF悬浮液(固含量1%),放冰箱保存。

1.4 CNF-AA的制备

接枝聚合流程参考相关文献[14],取CNF悬浮液54 g,加入水6 g,预先在室温下通氮气2 h,然后加入0.17 g KPS作为引发剂进行引发,升温到

60℃,继续搅拌反应 3 h 后加入不同体积的 AA 单体(1~4 mL)反应 4 h,待反应结束后冷却,依次用去离子水洗涤、离心 3 次,丙酮洗涤离心 3 次,最后水洗 2 次,以便除去小分子 AA 单体及其它杂质,离心收集得到 CNF-AA,并将其悬浮分散在水溶液中,使悬浮液质量浓度为 1%。

1.5 聚丙烯酸酯复合膜的制备

将 CNF-AA 悬浮液加入到 EL 中搅拌 2 h,调整 CNF-AA 含量(质量分数)分别为 0%,0.05%,0.1%,1% 和 5%,然后倒入聚四氟乙烯模具中室温干燥 7 d,制得厚度约为 0.7 mm 聚丙烯酸酯复合膜。

1.6 性能测试和结构表征

(1) FTIR 分析。

将 CNF 及 CNF-AA 悬浮液冷冻干燥后,使用 FTIR 仪进行分析,采用衰减全反射(ATR)模式。

(2) TEM 表征。

将 CNF-AA 悬浮液稀释后,滴加到铜网表面,室温下自然干燥,采用 TEM 在加速电压 80 kV 条件下观察 CNF 形貌特征。

(3) XRD 表征。

采用 XRD 仪对接枝改性前后的 CNF 进行表征, Ni 片滤波, $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154$ nm,扫描范围 $5^\circ\sim 40^\circ$,扫描速度 0.2 ($^\circ$)/s。

(4) 热重(TG)分析。

采用热分析仪测试接枝改性前后 CNF 及复合膜的热稳定性,在氮气环境下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升到 800°C ,样品称量 $3\sim 7$ mg。

(5) 光学性能测试。

将 CNF-AA 与丙烯酸酯复合溶液在石英片上涂膜,干燥后采用紫外-可见分光光度计测量膜的透光性能。

(6) 动态力学性能测试。

利用 DMA 仪测试复合膜的动态力学性能,样条尺寸为 $6\text{ mm}\times 28\text{ mm}$,厚度为 $(0.7\pm 0.1)\text{ mm}$,测试条件为频率 1 Hz ,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围 $-40\sim 100^\circ\text{C}$ 。

(7) 力学性能测试。

复合膜的力学性能采用万能试验拉力机进行测试^[15],使用传感器载荷为 500 N ,复合膜经模具切割成宽度 4 mm ,总长度为 25 mm 的哑铃状样条,每组 5 个平行样条,测试温度为室温(约 23°C),拉伸速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$,拉伸至样条断裂得到应力-应变曲线。

(8) 吸水率测试。

将复合膜裁成 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 尺寸的小块,称量其质量为 W_1 ,然后放入去离子水中,24 h 后取出,称量其质量为 W_2 ,吸水率计算公式见式(1)。

$$\text{吸水率} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 CNF-AA 的表征与测试

AA 接枝共聚改性 CNF 就是通过自由基引发单体 AA 在 CNF 表面进行接枝聚合,得到带有支链聚丙烯酸的改性 CNF,从而提高 CNF 在聚合物基体中的分散性。首先通过 FTIR 分析了接枝前后 CNF 的化学结构,为了研究 AA 用量对接枝效果的影响,将四种不同 AA 用量(1,2,3,4 mL)的接枝改性产物作比较,名称分别标记为 CNF-AA1, CNF-AA2, CNF-AA3, CNF-AA4,结果如图 1 所示。由图 1 能够看到未改性和 AA 接枝改性的 CNF 均显示出纤维素特征性的吸收峰^[16],在 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处宽的吸收峰为 CNF 中羟基的特征峰^[17], $1100\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O 键的伸缩振动峰,在未改性 CNF 谱图中, 1600 cm^{-1} 处吸收峰是 TEMPO 氧化而产生的羧酸根离子的吸收峰^[18],这也证实了纤维素分子结构中葡萄糖单元中 C6 位置的伯羟基被选择性氧化^[19]。经过 AA 接枝改性后, 1600 cm^{-1} 处的吸收峰变宽并且强度变弱,这主要是分子结构中的羧基发生变化, CNF 与 AA 间形成酯基,部分羧基参与了接枝反应。除此之外,在 1712 cm^{-1} 处的酯基特征峰随着 AA 用量的增加,其吸收峰强度增强,为 AA 中的羧基引入导致,从而表明 AA 被成功接枝聚合到 CNF 表面。

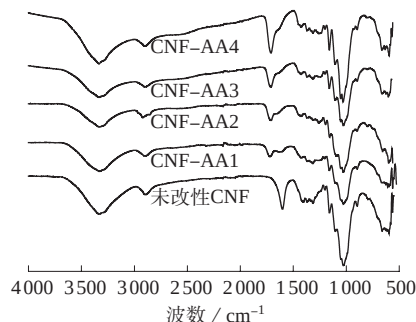
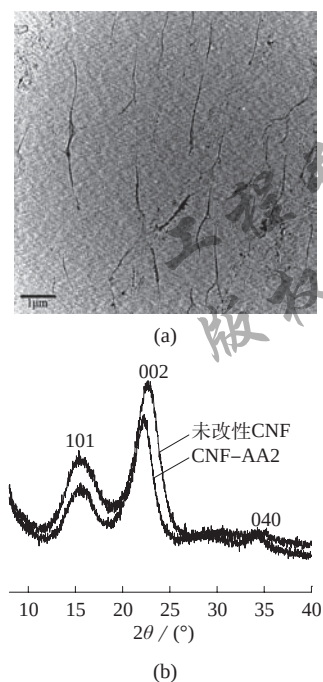


图 1 AA 接枝改性前后 CNF 的 FTIR 谱图

从图 1 还可以看到,在接枝过程中 AA 用量越大, CNF 表面接枝聚合的 AA 量越大,但是随着 AA 用量增大, AA 的均聚速率增加,容易形成大量的均聚物,这会导致接枝到纤维素上的单体消耗速率降低^[14],因此在后续测试和分析中均采用了 AA 用量

适中的 CNF-AA2。

图 2a 为 CNF-AA2 的 TEM 照片,从图 2a 可以看到,改性后的 CNF 呈现细而长的丝状结构,直径为纳米级,分散度良好。为了证明接枝改性主要发生在 CNF 表面,还采用 XRD 测试了未改性 CNF 和 CNF-AA2 的主要晶面,如图 2b 所示。由图 2b 可知无论是未改性 CNF 还是 CNF-AA2,其 XRD 谱图均符合典型的天然纤维素 1 型的 XRD 谱图^[20],两种样品的衍射峰位置相同, $2\theta=22.6^\circ$ 处衍射峰为 (002) 晶面特征峰, $2\theta=14^\circ\sim 17^\circ$ 处有一个肩峰,对应纤维素结晶结构 (101) 和 (10 $\bar{1}$) 晶面, $2\theta=34.5^\circ$ 处对应纤维素结晶结构中 (040) 晶面,由此可知接枝改性后的 CNF 与未改性 CNF 相比没有明显的结晶度差异,AA 接枝位于 CNF 的表面和非晶区域,接枝改性没有破坏 CNF 的内部晶体结构,说明 AA 接枝对产物结晶度影响较小。



a—TEM 照片; b—XRD 谱图
图 2 CNF-AA2 的 TEM 照片及未改性 CNF 与 CNF-AA2 的 XRD 谱图

未改性 CNF 和 CNF-AA2 的 TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可以得出, CNF-AA2 起始降解温度为 234.9°C , 与未改性 CNF 相比 (起始降解温度 235.2°C) 差别不大, 失重温度范围为 $244\sim 438^\circ\text{C}$, 达到相同失重率时, CNF-AA2 所需要的温度高于纯未改性 CNF, 失重率达到 47% 左右时, 两者的温度差异最大, 说明接枝改性后 CNF 的热稳定性得到提高。

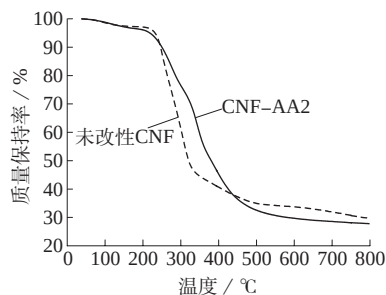


图 3 未改性 CNF 和 CNF-AA2 的 TG 曲线

2.2 复合膜的热性能

不同 CNF-AA2 含量的聚丙烯酸酯复合膜的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示。从图 4 可以明显看出, 复合膜的热降解过程为一步降解, 通过复合膜的热降解行为反映出 CNF-AA2 与聚丙烯酸酯的良好相容性和分散性。加入 CNF-AA2 后, 复合膜的初始降解温度略有降低, 但相差不大, 不同 CNF-AA2 含量的复合膜的初始降解温度均在 393°C 左右。从图 4b 可看出, 聚丙烯酸酯复合膜的最大热降解速率出现在 411°C , 与之相比, 随着 CNF-AA2 含量增大, 复合膜的最大热降解速率温度向高温方向移动, 最终增加到 414°C , 说明 CNF-AA2 与基体间形成紧密结构, 可以提高复合材料的热稳定性, 这与 Cao Xiaodong 等^[21]的研究结果一致。

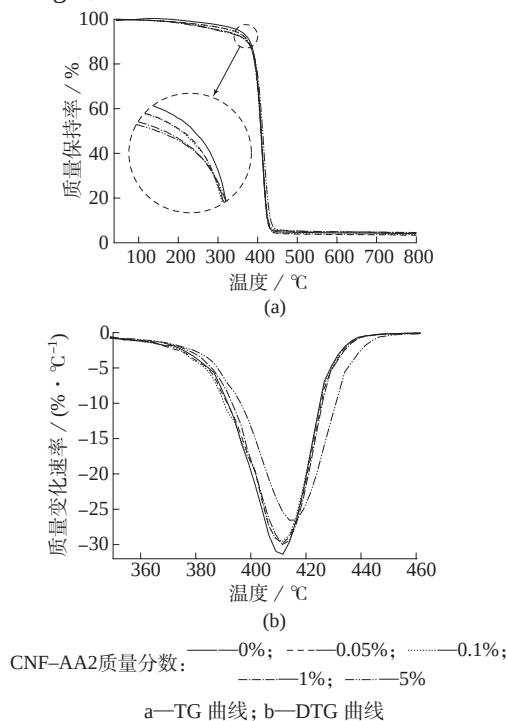


图 4 不同 CNF-AA2 含量的复合膜 TG 和 DTG 曲线

2.3 复合膜的光学性能

透光性能也是膜材料的一个重要参数, 与材料对光线的吸收和反射性质有关^[22]。不同 CNF-AA2

含量的复合膜的光学透过率曲线如图 5 所示。图 5 中,随着 CNF-AA2 含量的增大,膜的透过率下降,这可归因于 CNF 中存在纤维素结晶区,但是含量较少时 (0.05% 和 0.1%), CNF-AA2 对复合膜的透过率影响较小,600 nm 处复合膜的透过率均大于 95%,能够保证复合膜的透明性。

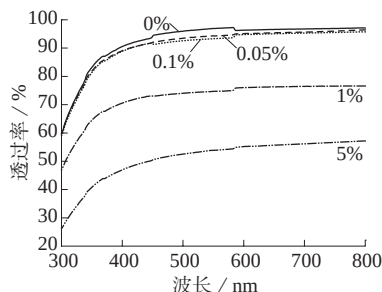


图 5 不同 CNF-AA2 质量分数的复合膜光学透过率曲线

2.4 复合膜的力学性能

为了研究 CNF-AA2 对复合膜的增强效果,对不同 CNF-AA2 含量的复合膜进行了 DMA 测试和拉伸性能测试, DMA 测试得到的储能模量和损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度变化曲线如图 6 所示。

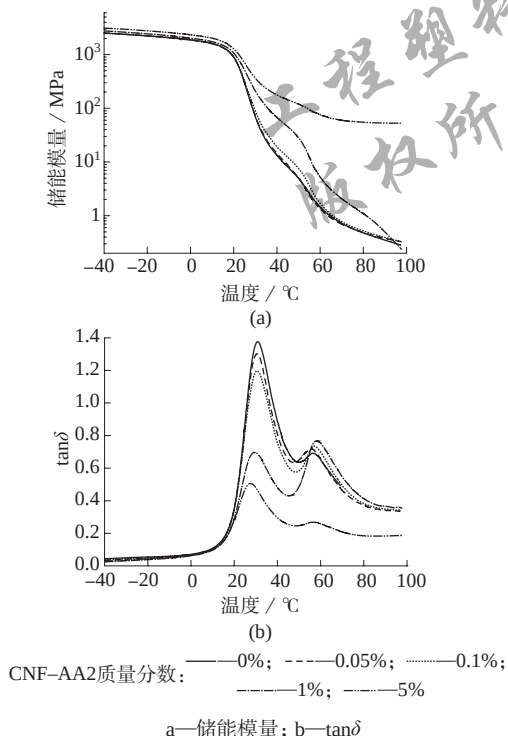


图 6 不同 CNF-AA2 含量的复合膜 DMA 曲线

由图 6 可以看到聚丙烯酸酯的玻璃化转变温度为 30.84℃,复合膜的储能模量随着 CNF-AA2 含量增加而增大,在玻璃化转变区域,复合膜的储能模量急剧下降。在温度高于玻璃化转变温度时,复合膜的储能模量明显高于纯聚丙烯酸酯膜的储能模量,

在 CNF-AA2 质量分数为 5.0% 时最大,表明 CNF 与聚丙烯酸酯分子链发生缠结,也表明 CNF-AA2 的引入对复合膜产生了较大的增强作用。由复合膜的 $\tan\delta$ 曲线可以看出,复合膜的 α 松弛对应的玻璃化转变温度约为 30℃, CNF-AA2 含量的增加导致 α 弛豫幅度的降低,表明 CNF-AA2 的加入通过纤维素大分子链与聚合物分子链的相互作用,限制了聚丙烯酸酯分子链的运动。类似的,在 CNF 增强 PEO 复合材料中也观察到相同的现象^[23]。在图 6 中还观察到复合膜的 $\tan\delta$ 最大值随着 CNF-AA2 加入量增大而向低温处移动,文献解释为这是发生了简单的耦合效应,而不是真正表明玻璃化转变温度降低^[24]。

图 7 为不同 CNF-AA2 含量的复合膜拉伸应力-应变曲线,拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率数据如表 1 所示。

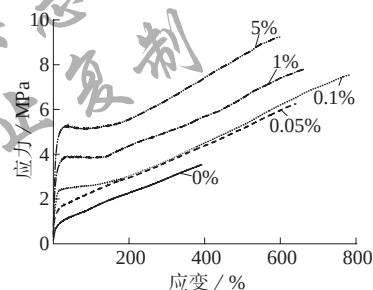


图 7 不同 CNF-AA2 质量分数的复合膜拉伸应力-应变曲线

表 1 不同 CNF-AA2 含量的复合膜拉伸性能

CNF-AA2 质量分数 / %	拉伸弹性模量 / MPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0	10.2	3.5	392
0.05	22.1	6.2	640
0.1	38.4	7.5	783
1	62.1	7.8	664
5	79.9	9.2	600

由图 7 和表 1 可以看到,随着 CNF-AA2 含量增加,复合膜拉伸强度和拉伸弹性模量逐渐增大,纯聚丙烯酸酯膜的拉伸强度为 3.5 MPa,拉伸弹性模量为 10.2 MPa,加入 5% 的 CNF-AA2 时,拉伸强度增大到 9.2 MPa,拉伸弹性模量增大为 79.9 MPa。CNF-AA2 对聚丙烯酸酯复合膜的增强机制都是由于 CNF 与聚丙烯酸酯分子链间发生物理缠绕以及分子间力的作用,从而使得复合材料分子间的移动受限制,导致聚丙烯酸酯复合膜的拉伸强度提高。与未加入 CNF-AA2 的聚丙烯酸酯膜相比,复合膜断裂伸长率均增加,说明 CNF-AA2 对复合膜具有良好的增韧作用。另外,随着 CNF-AA2 含量的增加,断裂伸长率呈先增大后减小的趋势,

可能是大量 CNF-AA2 的加入导致部分 CNF 在干燥时发生团聚,造成复合膜断裂伸长率下降^[25]。当 CNF-AA2 质量分数为 0.1% 时,断裂伸长率达到最大,为 783%。

2.5 复合膜的吸水性能

不同 CNF-AA2 含量的复合膜的吸水性能如图 8 所示。由于 CNF-AA2 表面存在大量的羟基和羧基,故其含量对复合膜的吸水性能影响较大,图 8 显示,经 24 h 水浸泡后复合膜的吸水率随着 CNF-AA2 含量增加逐渐增大,表明 CNF 大量羟基、羧基的存在导致复合膜的吸水性能增强^[10]。但当 CNF-AA2 质量分数不高于 0.1% 时,复合膜仍具有相对较低的吸水率。

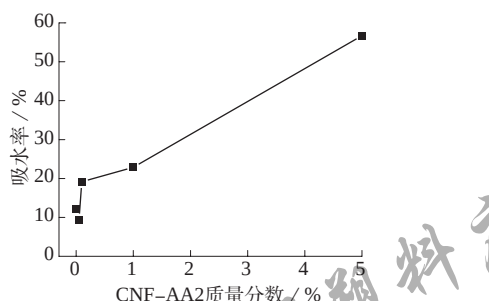


图 8 不同 CNF-AA2 含量的复合膜吸水性能

3 结论

(1) 采用 TEMPO 氧化法结合均质处理制备得到 CNF, 然后利用 AA 接枝改性 CNF, 得到 CNF-AA, TEM 显示改性 CNF 为纳米级, 且 XRD 表明接枝主要发生在 CNF 表面, 对纤维素内部晶体结构影响不大。

(2) 将 CNF-AA2 用于聚丙烯酸酯膜的增强改性, 研究发现 CNF-AA2 与聚丙烯酸酯间具有良好的相容性, 通过热稳定性表征发现, 加入 CNF-AA2 后, 复合膜的热稳定性略微提高。拉伸性能测试表明, 随着 CNF-AA2 质量分数从 0% 增加到 5%, 拉伸强度从 3.5 MPa 增大到 9.2 MPa, 弹性模量从 10.2 MPa 增大到 79.9 MPa, 断裂伸长率呈先增大后减小的趋势, 在 CNF-AA2 质量分数为 0.1% 时达到最大, 为 783%, 表明接枝改性 CNF 对聚丙烯酸酯膜具有良好的增强作用。

(3) 复合膜的光透过率随着 CNF-AA2 含量增加下降, 但是加入量较少时 (0.05% 和 0.1%), 600 nm 处复合膜的透过率均大于 95%。同时由于 CNF 表面大量羟基的存在, CNF-AA2 的加入会导致复合膜吸水率升高。

(4) 在 CNF-AA2 质量分数为 0.1% 时, 复合膜

兼有较好的力学性能以及光学透过率, 还有相对较低的吸水率。

参考文献

- [1] Thomas P, Duolikun T, Rumjit N P, et al. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 110:doi:10.1016/j.jmbbm.2020.103884.
- [2] Rol F, Belgacem M N, Gandini A, et al. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 88:241-264.
- [3] Lu Y, Cueva M C, Lara-Curzio E, et al. Improved mechanical properties of polylactide nanocomposites-reinforced with cellulose nanofibrils through interfacial engineering via amine-functionalization[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 131:208-217.
- [4] Mokheena T C, John M J. Esterified cellulose nanofibres from saw dust using vegetable oil[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 148:1 109-1 117.
- [5] Navarro J R G, Bergström L. Labelling of N-hydroxysuccinimide-modified rhodamine B on cellulose nanofibrils by the amidation reaction[J]. RSC Advances, 2014, 4(105):60 757-60 761.
- [6] Morits M, Mckee J R, Majoinen J, et al. Polymer brushes on cellulose nanofibers: Modification, SI-ATRP, and unexpected degradation processes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9):7 642-7 650.
- [7] Mulyadi A, Deng Y. Surface modification of cellulose nanofibrils by maleated styrene block copolymer and their composite reinforcement application[J]. Cellulose, 2016, 23(1):519-528.
- [8] 陈佳彬, 马猛, 陈思, 等. 纤维素纳米纤维增强聚己内酯型聚氨酯复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(6):86-89.
- [9] Chen Jiabin, Ma Meng, Chen Si, et al. Preparation and properties of polycaprolactone polyurethane reinforced by cellulose nanofibers[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(6):86-89.
- [10] Venkatesh A, Thunberg J, Moberg T, et al. Cellulose nanofibril-reinforced composites using aqueous dispersed ethylene-acrylic acid copolymer[J]. Cellulose, 2018, 25:4 577-4 589.
- [11] Hamou U K B, Kaddami H, Dufresne A, et al. Impact of TEMPO-oxidation strength on the properties of cellulose nanofibril reinforced polyvinyl acetate nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181:1 061-1 070.
- [12] 王文君. 耐水型改性水性丙烯酸酯树脂的制备及性能[D]. 合肥: 安徽大学, 2019.
- [13] Wang Wenjun. Preparation and properties of water-resistant modified waterborne acrylaresin[D]. Hefei: Anhui University, 2019.
- [14] Saito T, Isogai A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(5):1 983-1 989.

- of continuous glass fiber reinforced PA6 composites[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2019, 47(5):38–42.
- [7] Kontou E. Micromechanics model for particulate composite[J]. *Mech Mater*, 2007, 39(7):702–709.
- [8] 段召华,陈炫. 长玻纤增强复合材料的浸渍技术的发展研究[J]. *塑料工业*, 2008, 36(增刊):221–224.
- Duan Zhaohua, Chen Xuan. Study of development of impregnation of long glass fiber-reinforced thermoplastics composites[J]. *China Plastics Industry*, 2008, 36(Z1):221–224.
- [9] Wang Chunhua, Hu Feng, Yang Kejian. Synthesis and properties of star-branched nylon 6 with hexafunctionalcyclotriphosphazene core[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(88):382–391.
- [10] 张适龄,杨军,张丽敏,等. 连续玻纤增强 PA6 复合材料的制备[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(7):13–16.
- Zhang Shiling, Yang Jun, Zhang Limin, et al. Preparation of continuous glass fiber-reinforced polyamide 6 composites[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2020, 48(7):13–16.
- [11] 李晖,魏莉萍,王湘明,等. 吸水率对尼龙 66 力学性能的影响研究[J]. *工程塑料应用*, 2008, 36(8):64–67.
- Li Hui, Wei Liping, Wang Xiangming, et al. Investigation on the influences of water absorption to the mechanical properties of nylon 66 materials[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2008, 36(8):64–67.
- [12] Rajeesh K R, Gnanamoorthy R, Velmurugan R. The effect of moisture content on the tensile behaviour of polyamide 6 nanocomposites[J]. *Materials Design and Applications*, 2010, 224(12):173–176.
- [13] Das V, Kumar V, Singh A, et al. Compatibilization efficacy of LLDPE-g-MA on mechanical, thermal, morphological and water absorption properties of nylon-6 / LLDPE blends[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51(5):446–454.
- [14] 杨金水,尹昌平. 复合材料液相成型技术[M]. 北京:国防科技大学出版社,2018.
- Yang Jinshui, Yin Changping. Composite liquid phase forming technology[M]. Beijing:National University of Defence Technology Press, 2018.
- [15] 李道奎. 材料力学[M]. 北京:高等教育出版社,2014.
- Li Daokui. Mechanics materials[M]. Beijing:Higher Education Press, 2014.
- [16] Wang Chunhua, Hu Feng, Yang Kejian. Preparation and properties of nylon 6 / sulfonated graphene composites by an in situ polymerization process[J]. *RSC Advances*, 2016, 6:45 014–45 022.
- [17] Okita Y, Saito T, Isogai A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6):1 696–1 700.
- [18] Ifuku S, Iwasaki M, Morimoto M, et al. Graft polymerization of acrylic acid onto chitin nanofiber to improve dispersibility in basic water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1):623–627.
- [19] Lu Chuangwei, Yu Juan, Wang Chunpeng, et al. Fabrication of UV-absorbent cellulose-rosin based thermoplastic elastomer via “graft from” ATRP[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 188:128–135.
- [20] Ovalle-Serrano S A, Gómez F N, Blanco-Tirado C, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from colombian fique decortication by-products[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189:169–177.
- [21] Cao Xiaodong, Habibi Y, Lucia L. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19:7 137–7 145.
- [22] 潘佳,李大纲,邓巧云,等. 纤维素纳米纤维 / 环氧树脂复合薄膜的透光性研究[J]. *塑料工业*, 2012, 40(9):108–111.
- Pan Jia, Li Dagang, Deng Qiaoyun, et al. Light transmittance study on cellulose nanofibers / epoxy resin composite film[J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(9):108–111.
- [23] Xu Xuezhu, Liu Fei, Jiang Long, et al. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8):2 999–3 009.
- [24] Errezma M, Mabrouk A B, Boufi S. Waterborne acrylic-cellulose nanofibrils nanocomposite latexes via miniemulsion polymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 109:30–37.
- [25] Xu Xuezhu, Wang Haoran, Jiang Long, et al. Comparison between cellulose nanocrystal and cellulose nanofibril reinforced poly(ethylene oxide) nanofibers and their novel shish-kebab-like crystalline structures[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(10):3 409–3 416.